

다이아몬드 박막의 기계적 성질



정중현

서울대학교 재료공학부 박사과정



권동일

서울대학교 재료공학부 부교수

1. 서론

다이아몬드는 고유한 결정구조때문에 매우 우수한 기계적, 광학적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있기 때문에 산업적 응용을 위한 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 표 1에서 보는 바와 같이 현존하는 어떠한 재료보다도 높은 경도와 탄성계수 그리고 teflon에 버금가는 윤활성을 지니고 있기 때문에 고강도 내구성이 요구되는 분야로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 높은 전기절연성과 높은 열전도율을 함께 지니고 있기 때문에 발열량이 많아서 열하중 및 쇼크가 심각한 반도체 부품소재로의 활용이 기대되고 있으며, 우수한 광학적 투과 특성은 다양한 상용, 군사용 광학창(optical windows)의 차세대 재료로서 이목을 집중시키고 있다 [1~5].

그러나, 우수한 특성에도 불구하고 천연다이아몬드뿐만 아니라 상용화되고 있는 고압합성 다이아몬드도 희소성과 막대한 제조비용때문에 상업적 이용이 활발하지 못하였다. 이와 같은 제약때문에 다이아몬드를 보다 경제적으로 합성하려는 시도로 지난 십여 년간에 걸쳐 CVD 합성에 의한 다이아몬드 박막의 제조에 대한 연구가 진행되었으며 현재는 합성공정에 대한 대부분의 이론이 확립되고 상용화가

상당히 진척되고 있다. 탄소, 수소 및 산소를 원료로 하여 제조되는 CVD 다이아몬드 박막은 천연다이아몬드나 고압합성다이아몬드에 비해 제조단가가 낮고, 대면적 합성 및 다양한 형태의 합성이 가능하기 때문에 산업적 응용에 대한 기대가 높다[3].

다이아몬드 박막의 응용 분야는 크게 기계적, 열적, 광학적 그리고 반도체적 응용 분야로 나뉜다. 기계적 응용 분야에서는 대표적으로 절삭공구용 재료의 개발을 들 수 있다. 기존의 초경공구를 다이아몬드 재료로 대체함으로써 공구의 절삭성과 수명을 향상시키려는 목적이다. 10,000 kg/mm²에 이르는 경도값과 1,050GPa의 탄성계수는 절삭공구재료로서는 더할 수 없는 이점을 제공한다. 따라서 다이아몬드의 이점을 살려 기존의 소결다이아몬드를 다이아몬드 후막으로 대체하려는 연구와 WC-Co 같은 초경합금이나 Si₃N₄와 같은 세라믹 공구에 다이아몬드를 직접 코팅하여 사용하는 연구가 진행되고 있다[4]. 다음으로 열적응용의 대표적인 분야는 레이저 다이오드 열싱크(heat sink) 재료 및 열방열판 등으로서, 전기절연성과 고집적으로 인한 열방출문제가 심각한 반도체 패키징에서 높은 열전도성이 함께 요구되고 있는 기판재료로서의 활용에 대한 기대가 높다[6]. 다이아몬드는 열팽창이 작아서 기판의 변형문제가 심각하지 않고, 열전도도가 높아서 열쇼크 및 열응력에 의한 파손

Table 1. Physical properties of natural single crystalline diamond[1, 2, 4]

Physical Properties		Diamond	Comparison
Mechanical Properties	Knoop Hardness (kg/mm ²)	5,700-10,400	C-BN : 4,500 Al ₂ O ₃ : 2,000 TiN : 1,800
	Young's Modulus (GPa)	1,050	W : 340 Quartz : 79~107
	Poisson's Ratio	0.07-0.29	
	Fracture Strength (GPa)	2-8	defect size dependent
	Friction Coefficient	0.05	Teflon : 0.05 WC : 0.20
Thermal Properties	Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁶ /K)	0.4 (193K) 0.8 (300K) 1.5 (400-1200K)	Al ₂ O ₃ : 8.0
	Thermal Conductivity (W/cm · K)	20 (type II)*	Al ₂ O ₃ : 0.27
Optical Properties	Transmission Range (μm)	1-3, 3-4.5, 8-14	Si : 1-3, 3-5
	Reflection Index	2.41-2.44 (656-486 nm)	Ge : 1-3, 3-5, 8-14 ZnSe : 1-3, 3-5, 8-14
Electrical Properties	Band Gap (eV)	5.45	Si : 1.11
	Carrier Mobility (cm ² /V · s)		
	Electron	2,000	Si : 1,500 GaAs : 8,500
	Hole	1,800	Si : 600 GaAs : 400
	Dielectric Constant	5.7	Si : 11 GaAs : 12.5
	Electrical Strength (MV/cm)	1.0	Si : 0.5

* 다이아몬드는 질소의 함유여부에 따른 광학적 특성에 의해 I과 II 두종류로 나뉜다. Ia 종류는 대부분의 천연 다이아몬드에 해당하는 것으로서 질소원자가 국부적으로 응축되어 있는 상태이며 Ib는 질소원자가 분산되어 있는 것으로 대부분의 인조다이아몬드가 이에 해당된다. II는 질소가 없는 것을 의미하는데 IIa는 전기 절연성이 매우 우수하며 보론(boron)이 감지할 수 없을 정도로 적은 반면 IIb는 보론의 양이 많다.

의 위험이 적다. 그 외 적외선 투시창으로서의 활용과 SAW (Surface Acoustic Wave) 필터재료로서의 활용이 기대되고 있다[5]. 투시창은 그 성격상 외부의 충격과 변형에 강해야 하는데 다이아몬드 박막의 높은 경도와 탄성계수는 이러한 요구조건을 충분히 충족시킨다. 또한 SAW 필터재료는 휴대용 이동통신의 발달과 함께 주파수 동조를 위한 소형기기의 필요에 의해 개발되고 있는 것으로서 최근에는 주파수 대역이 높아짐에 따라 높은 주파수 대역을 사용할 수 있는 다이아몬드의 활용이 검토되고 있다. 그 밖에 응용분야가 많지만, 본문에서는 제품의 동작과 신뢰성의 예측에 있어서 기계적 성질의 이해가 필수적인 분야에 대해 간단히 소개하였다.

이상과 같은 우수한 특성으로 인한 높은 상품화

가능성에도 불구하고 아직까지는 시장의 형성이 느린 실정이다. 이것은 CVD 박막기술의 발달로 인한 제조단가의 하락에도 불구하고 기존 재료를 대체했을 때의 경제적 비용이 특성의 우수함으로 인한 이익효과보다 더 높기 때문이다. 그리하여 현재는 비용이 저렴한 절삭공구용 코팅재료의 활용도는 높은 편이지만, 다른 분야의 응용은 다이아몬드 제조의 높은 비용 때문에 현실화되지 못하고 있다. 다만, 반도체 패키징분야로의 활용은 기술의 고집적화로 인해 미래에는 열방출 문제가 매우 심각하게 될 것이고 따라서 향후의 기술발전으로 인한 비용저하를 고려하면 IC 칩이 4~5W 정도의 용량을 갖게 되는 시점에서는 다이아몬드 기판의 경쟁력이 충분할 것으로 예상되고 있다. 그 밖에 광학창의 경우 제품화를 위해서는 조악한 다이아몬드 표면에

대한 연마가 선행되어야 하는데, 아이러니하게도 박막의 우수한 기계적 성질로 인하여 연마하기가 매우 어렵다. 이러한 연마시의 높은 비용으로 인해 기존의 재료를 대체하기가 어렵다. 즉, 아직까지는 비용문제로 인해 일부 분야를 제외하고는 다이아몬드 박막의 활용이 미흡한 편이다 [3].

그런데 제조비용을 낮추기 위한 연구는 박막의 질 저하를 수반하기 쉽다. 다이아몬드 박막은 공정조건과 방법에 따라서 그 특성이 크게 달라져서 표 1과 같은 우수한 다이아몬드 특성을 얻기가 어렵다. 이상과 같은 다이아몬드의 응용을 위해서는 다이아몬드의 우수한 특성을 구현해 내는 것이 필수적이다. 따라서, 현재 다이아몬드 합성 연구의 목표는 단결정다이아몬드에 가장 근접하는 박막을 저렴하게 제조하는 공정방법을 개발하는 데 있다. 이때, 제조된 박막의 응용분야로의 가능성을 타진하거나 응용제품의 신뢰성 및 공정조건에 대한 적합성을 검토하기 위해서는 다이아몬드 박막의 기계적 물성에 대한 평가와 공정조건에 따른 변화 가능성에 대한 이해가 선행되어야 한다.

2. CVD 다이아몬드의 미세구조변화

여기서는 다이아몬드의 미세구조에 대한 모든 자세한 사항을 다룰 수는 없기 때문에, 다이아몬드 박막의 기계적 성질을 이해하기 위한 정도로만 설명하였다. 미세구조의 인자들 중에서 다이아몬드 박막의 기계적 성질을 결정하는 주요 요소로는 다이아몬드상 자체의 고유특성과 박막내부에 존재하는 비다이아몬드상(sp² 결합상, 흑연)의 특성 및 불순물, 결합 등이다. 즉 비다이아몬드상, 불순물과 결합이 차지하는 비율과 박막에서 각 상이 구성하고 있는 구조에 의해 기계적 성질이 결정된다. 따라서 이와 같은 다양한 상들의 형성에 미치는 공정변수의 역할을 설명하고자 한다.

흑연보다 열역학적으로 불안정한 다이아몬드의 합성을 위해서는 증착시에 탄소소스로서의 메탄 외에 다량의 수소의 도움이 필요하다 [7]. 이와 같은 증착공정에서 가장 중요한 공정변수는 증착온도와 메탄의 농도임이 많은 연구를 통해 밝혀져 있다 [8~11]. MPACVD(Microwave Plasma Assisted CVD)나 HFACVD(Hot Filament Assisted CVD)와 같은 기상증착법에서는 대략 600~1000℃의 증착온도에서, 0.1~4% CH₄/H₂에서 합성하게 된다. 다이아몬드는 너무 높은 온도에서는 탄화되어버리고 너무 낮은 온도에서는 sp²

결합상의 형성이 촉진되기 때문에 적절한 온도의 선택이 중요하다. 증착온도가 낮아질수록 C₂, C₂H, C₃, C₃H 분자가 활성화되어 비다이아몬드상의 형성에 유리한 조건이 되기 때문에 박막내부에서 차지하는 비다이아몬드상의 양이 증가한다. 이러한 효과는 메탄의 농도를 증가시킬 때도 나타나는데 이와 같은 조건에서는 비다이아몬드상이 다이아몬드상의 성장을 방해하기 때문에 결정립의 크기가 점점 미세해진다. 또는 반대로 결정립의 크기가 작아짐으로 해서 결정립계가 넓어지기 때문에 비다이아몬드상의 형성이 용이한 측면이 있다. 결과적으로 온도가 상대적으로 낮고 메탄농도가 높은 합성조건에서는 비다이아몬드상의 비율이 높고 결정립의 크기가 미세해진다.

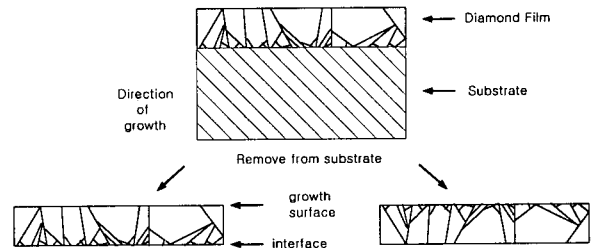


Figure 1. Change of microstructure with thickness

다음으로 증착시간 대별 두께에 따른 미세구조의 변화에 대하여 일반적으로 알려진 이론으로 설명하겠다. 다이아몬드를 에피성장시키는 경우가 아니라면 기판 표면의 초기 핵생성시에는 다이아몬드 합성이 상당히 불리한 조건하에 있게 된다. 즉, 상대적으로 증착온도가 낮고 핵생성이 활발히 이루어지기까지는 비다이아몬드상의 생성이 우선적으로 일어날 것이다. 따라서 후막의 경우에는 그림 1에서 보는 바와 같이 대략 계면에서 수 μm 이내의 두께에서는 비다이아몬드상의 농도가 높고 결정립의 크기가 매우 작은 경향을 보인다. 시간이 흐름에 따라 성장조건이 안정화되어 초기의 작고 등방적인 결정립조직에서 주상정모양의 큰 결정립조직으로 성장하기 때문에 각 합성조건하에서 다이아몬드 박막의 합성이 가장 유리한 방향으로의 집합조직을 이루게 된다 [12, 13]. 따라서 후막의 경우에는 집합조직의 영향과 두께방향의 위치에 따른 기계적

성질 및 강도의 변화에 대한 이해가 필요하다.

3. CVD 다이아몬드 박막의 기계적 성질

본 논문에서는 다이아몬드 박막의 기계적 성질의 평가법과 공정조건에 따른 물성변화를 이해하기 위한 목적으로 경도, 탄성계수, Poisson 비, 파괴강도, 잔류응력, 계면접착력의 순으로 현재까지의 연구결과를 정리하였다.

3.1. 경도(Hardness)

경도값은 측정이 간편하기 때문에 기계적 성질 중에서 재료의 상태를 진단하는 데 가장 널리 사용되고 있는 물성이다. 측정은 다양한 형태의 압입자와 하중을 갖는 경도기를 이용하여 이루어지고 있는데, 다이아몬드는 그 중에서도 Knoop 미소경도기를 이용하여 평가된 값이 널리 쓰이고 있다. 다이아몬드는 자연계에서 가장 단단한 재료이기 때문에 경도값을 얻기 위해서는 반드시 다이아몬드 압입자를 사용하여야 한다. 그러나 다이아몬드 압입자도 여러 번 사용하면 변형되고 파손되기 때문에 주의가 요한다. Knoop 경도기는 다양한 형태의 압입자 중에서도 가장 파손이 적은 압입자이기 때문에 다이아몬드의 경도 측정에 널리 사용되고 있다[2].

그러나 다이아몬드 박막의 경우에는 높은 강성으로 인해 경도시험 시에 기관의 영향이 크게 나타나므로 매우 작은 하중에 의한 측정이 이루어져야 한다. 따라서 미소경도기에 이어 크미소 하중을 가할 수 있는 nanoindenter를 사용하여 경도를 평가하는 방법이 개발되고 있다[9]. 기존의 미소경도기가 압입하중을 가한 후에 압흔을 관찰하여 면적으로 나누어서 경도값을 얻는 반면, nanoindentation에서는 압입시 압입깊이에 따른 압입하중을 연속적으로 기록하여 인장시험에서처럼 하중-변위 곡선을 얻을 수 있다. 이때 하중 부하시(load)에는 박막의 탄성변형뿐만 아니라 소성변형 효과가 함께 나타나는 반면에, 하중 제거시(unloading)의 곡선에는 박막의 탄성회복의 정보만이 나타나기 때문에, 두 곡선의 정보를 이용하여 탄성성질인 탄성계수와 소성 저항성의 개념인 경도값을 얻을 수 있다. 이때, 인장시험의 변형률에 해당하는 압입깊이는 탄성변형에 의한 양과 소성변형에 의한 양으로 구분될 수 있는데, 각각에 의한 기여량은 압입하중-변위 곡선의 정보를 해석하여 구하게 된다. 곡선의 해석방법에 따라 대표적으로 Doerner와 Nix

에 의한 해석[14]과 Oliver와 Pharr에 의한 해석[15]으로 구분된다. 이때 경도를 구하기 위해서는 압입시의 압입자의 접촉면적을 구해야 하지만 nanoindentation에서는 이를 직접 관찰할 수 없기 때문에 하중-변위 곡선의 정보로부터 이를 간접적으로 유추하게 되는데, 곡선에 대한 해석방법의 차이에 따라서 얻고자 하는 결과값이 조금씩 달라진다. 특히, 다이아몬드의 경우에는 표면의 조도가 매우 거칠기 때문에, 수십 nm 깊이의 압입을 행할 때는 압입 위치에 따라서 박막표면이 압입자에 수직으로 평탄하지 못한 경우가 생겨서 실제접촉면적의 계산이 불가능하기 때문에 실험 자료의 오차원인으로 작용한다[9].

표 2에는 다양한 박막에 대한 실험결과를 정리하였다. CVD 다이아몬드 박막은 천연다이아몬드의 최고값에는 미치지 못하지만 대부분의 경우 상당한 정도로 유사한 값을 보임을 알 수 있다. 중착방법 및 조건에 따라 값의 차이를 보이는 것에 대해서는 많은 변수들에 의해 영향을 받기 때문에 아직까지 그 원인을 분명하게 정량적으로 설명하고 있지는 못하지만 다결정화로 인한 결정립의 크기(grain size) 변화, 결정립계의 강도, sp^2 결합상(비다이아몬드상)의 존재 등에 의해 경도의 감소를 초래하는 것으로 설명하고 있다[9, 16].

Table 2. Hardness measurements for single crystal diamond and polycrystalline diamond films

Film Type	Processing method	Value (GPa)	Measurement technique	Ref.
PCD	HFACVD	31, 65	Nanoindentation	9
PCD	MPACVD	83.1	Nanoindentation	16
PCD	HFACVD	80.3 52.5	Nanoindentation	16
SCD	(Natural)	56-102	Knoop hardness (unit conversion)	1

MPACVD : Microwave Plasma Assisted CVD

HFACVD : Hot Filament Assisted CVD

PCD : Polycrystalline diamond

SCD : Single Crystalline diamond

3.2. 탄성 성질(Elastic Properties)

탄성계수는 원자간의 결합력과 밀접한 관계를 갖

는 물성으로서 재료의 특성과 상태를 확인할 수 있는 매우 중요한 물성이다. 즉, CVD 합성 다이아몬드 박막이 얼마나 다이아몬드구조에 근접하는지를 확인할 수 있는 기준이 되는 물성일 뿐만 아니라 실제로 적용되는 분야에서 재료의 동작특성을 예측하는 데 필수적이다. 표 3은 여러 연구자들에 의해 평가된 정방구조인 단결정다이아몬드의 강성행렬 결과를 정리한 것이다. 탄성계수는 다음 식 (1)과 같은 관계식을 갖기 때문에 강성행렬에 대한 자료로부터 표 3과 같이 단결정다이아몬드에 대한 탄성계수값을 얻을 수 있다.

Table 3. Elastic Moduli measurements for single crystalline diamond

C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	Young's modulus (GPa)	Ref.
950	390	430	723	17
1100	330	440	948	18
1076	125	576	1050	19
1076	275	519	964	20
1079	124	578	1054	21
1076.4	125.2	577.4	1050	22

$$E_{11} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (1)$$

탄성계수를 정확히 평가하기 위해서 다양한 방법이 시도되어 왔는데, 대표적인 방법으로서 진동시험(vibration technique), 벌지시험(bulge 및 blister technique), nanoindentation 시험과 Brillouin 산란법이 사용되고 있다. 진동법은 빔이나 멤브레인 형태로 만들어진 다이아몬드 박막에 다양한 경계조건 하에서 외부에서 일정한 주파수를 걸어주면서 진동을 유발할 때 공진주파수를 측정하고 주어진 박막 시편 형태의 고유 진동모드와 비교함으로써 탄성계수를 평가하는 방법이다[10, 23]. Blister 시험은 기계적 하중을 부하하는 방식의 시험으로서 디스크 형태나 직사각형 형태로 기판을 에칭하여 제거하고 제거된 부위의 둘레에서만 기판에 의해 고정되는 자유막 형태로 만든 후 압력을 가할 때 발생하는 변형량을 측정함으로써 탄성범위내에서 응력과 변형률 사이의 직선적인 상관관계로부터 탄성계수를 구한다 [11, 25].

Nanoindentation법은 3.1절에서 설명하였으며 [9], Brillouin 산란법은 Ar+이나 Ne/He 레이저를 다이아몬드에 조사할 때 다이아몬드 내에서의 포논(phonon) 산란으로 인한 주파수 변화량을 측정하여 탄성계수로 환산하는 방법이다[22]. 한편, nanoindentation법은 시험절차는 간단하지만 장치가 비싸고 자료의 해석방법이 아직 표준화되어 있지 않아 해석이 상대적으로 복잡하며, Brillouin 산란법은 매우 정확한 방법이지만 복잡하고 숙련된 해석기술을 요구하기 때문에, 비교적 간단한 진동법 및 blister 법과 같은 기계적인 하중부하법이 많이 사용된다[27]. 특히 blister법의 경우는 하중의 부하와 이에 따른 변형량의 정확한 측정만 이루어지면 충분하므로, 약간 변형된 형태로 미소인장시험과 cantilever 빔 굽힘시험 등에 의해서도 평가가 이루어지고 있다. 이상의 다양한 방법에 따른 단결정 다이아몬드 박막의 탄성계수는 표 4에 정리되어 있다.

Table 4. Modulus measurements for single crystal diamond and polycrystalline diamond films

Process method	Property	Value (GPa)	Measurement technique	Ref.
MPACVD	Biaxial	730-1360	Bulge test	11
MPACVD	Biaxial	730-850	Vibration membrane	23
Sintering	Young's	749-953	Speed of sound	24
HPACVD	Young's	541, 875	Nano indentation	9
MPACVD	Young's	350-950	Vibration	10
MPACVD	Biaxial	960-1177	Bulge test	25
(Natural)	Young's	1050	Speed of sound	26
(Natural)	Young's	1054	Brillouin scattering	22

이때 많은 시험법에서 실제로 얻어지는 탄성계수는 이축탄성계수(biaxial modulus)인 경우가 많기 때문에 정확한 탄성계수의 평가를 위해서는 Poisson 비에 대한 정보가 필요하다. 다이아몬드의 Poisson 비는 표 3의 결과로부터 식 (2)를 사용하여 계산하면 다이아몬드는 집합조직(preferred orientation)에 따라서 0.07~0.29 사이의 값을 갖는다[2, 16].

$$\nu_{21} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2)$$

그동안의 연구동향을 보면 박막에서 정확한 Poisson 비의 평가는 활발히 이루어지지 않고 있으며 표 3의 값을 활용하여 0.07~0.29 중 적절한 값으로 가정하여 사용하고 있는 실정이다. 따라서 연구자가 각자 정의한 Poisson 비의 크기에 따라 크기는 30%정도의 차이를 보이기도 한다. 일반적으로 Poisson 비의 평가가 미흡한 것은 대부분의 기계적 시험법에서는 하중-변위곡선에서 Poisson 비 효과가 민감하지 않아서 측정오차가 크기 때문이다[28]. 따라서 탄성계수의 평가를 위한 연구에서 Poisson 비의 정확한 평가를 위한 연구가 필요하다.

표 4에서 알 수 있듯이 다양한 방법에 의해 합성된 다이아몬드 박막의 탄성계수는 단결정 다이아몬드에 근접하기는 하지만 최대 50%까지도 감소함을 알 수 있다. 탄성계수가 그 재료의 고유한 결합력과 밀접한 관련을 갖는다는 측면에서 보면 합성된 박막이 다이아몬드의 고유한 구조에서 벗어나 있음을 유추할 수 있다. 2절에서도 설명한 바와 같이 많은 경우 각종 성분 및 구조분석 장치의 도움으로 다이아몬드 박막에는 탄소의 sp^3 결합에 의한 다이아몬드상 외에 흑연(graphite), sp^2 결합상 그리고 결합과 수소 및 질소와 같은 각종 불순물이 혼입되어 있음을 알 수 있다. 흑연의 탄성계수가 10GPa이고 sp^2 결합상의 일종인 DLC(diamond like carbon)의 탄성계수가 50~250GPa인 사실로부터 볼 때 이들로 인해 다이아몬드 박막의 탄성계수가 감소하리라는 것을 쉽게 예측할 수 있다[10]. 그 외에 공정조건에 따른 결정립의 크기 변화에 의한 값의 변화를 생각할 수 있다. 2절에서 설명한 바와 같이 다이아몬드 박막에서 주상정조직의 성장으로 인한 집합조직에 따른 탄성계수의 변화도 생각해 볼 수 있겠다. 하지만, 단결정 다이아몬드에 대한 실험결과인 표 3으로부터 비등방성의 척도인 식 (3)을 계산하면 1.21로서 등방성 기준인 1에 상당히 가깝기 때문에 재료의 집합조직에 의한 변화는 크지 않은 것으로 추측되고 있다[2, 12].

$$\text{등방성 조건 } \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1 \quad (3)$$

다이아몬드 박막을 합성할 때 변화가능한 공정변수는 다양하지만, 2절에서 언급한 바와 같이 CH_4/H_2 비와 증착온도가 가장 중요한 변수이다

[8~11]. CH_4/H_2 및 온도의 증가에 따른 탄성계수 변화의 예를 그림 2에서 나타내고 있다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 800℃에서 900℃로의 증착 온도변화에 따라서 탄성계수의 변화는 실험오차에 들 정도로 미미하였으나 메탄의 농도의 증가에 대해서는 탄성계수가 증가하다가 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 2절에서도 설명하였듯이 메탄농도가 증가하면 비다이아몬드상이 생성될 확률이 높기 때문에 앞서 설명한 바와 같이 탄성계수가 감소하는 것은 당연한 것으로 생각된다[10, 11]. 그러나 1% 메탄농도 이하의 경우에 예외적으로 반대경향을 보이는 결과가 보고되고 있는데[9, 10], 이 부분에 대해서는 아직 확실한 설명은 미흡하지만, 결정립크기 변화에 의한 영향과 같은 다른 기구가 지배적으로 작용하는 것으로 생각된다. 증착온도에 따른 탄성계수의 변화경향은 자료의 부족으로 단정할 수 없으나 온도에 따른 비다이아몬드상의 생성 경향을 고려해보면 메탄농도의 경우와 유사하리라는 예상을 할 수 있다. 또한 이러한 미세구조 변화의 효과는 그림 2(b)에서 보듯이 박막의 두께 증가에 따라 탄성계수가 증가하는 양상에서도 확인할 수 있다. 즉, 계면부근에서는 비다이아몬드상 및 결합의 농도가 높기 때문에 탄성계수가 낮지만 두께가 증가함에 따라서 점차 비다이아몬드상과 결합의 비율이 감소해서 다이아몬드자체의 특성을 잘 나타내기 때문이다.

3.3. 파괴강도(Fracture Strength)

다이아몬드를 열방출 기관이나 광투과창 및 절삭 공구용으로 사용하는 데 있어서 박막의 파괴강도는 박막의 응용가능성뿐만 아니라 제품의 수명을 예측하는 데 필수적이기 때문에 평가치의 정확도가 매우 중요하다.

다이아몬드는 결정구조로 인해 (111) 벽개면을 갖는다. 즉, C-C 결합수와 결합길이를 고려하여 계산한 이론적인 강도에 따르면 (111)면에서 가장 작은 파괴에너지를 보인다. 그러나 이것이 다이아몬드의 (111)면 파괴가 일반화되어 있는 실험적 사실을 완벽하게 설명하지는 못한다. 최대인장응력이 (111)면에 걸리지 않도록 설정되어 있더라도 (332)면과 같이 비교적 작은 이론파괴에너지를 갖는 면에서 파괴가 일어나지 않고 (111)면에서 일어난다는 실험적 사실을 설명하지 못하기 때문이다. 따라서 최근에는 다이아몬드의 성장에 따른 결합의 존재가능성을 제기하고 있다. 즉, 다이아몬드 성장

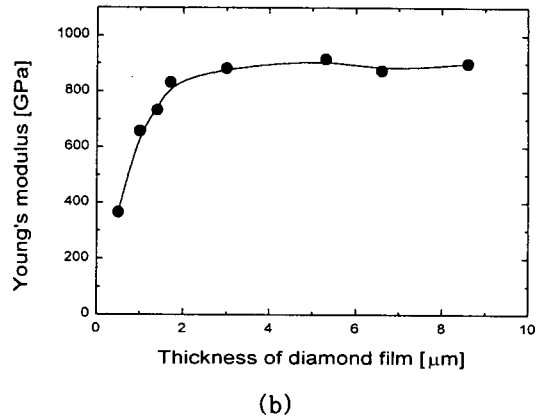
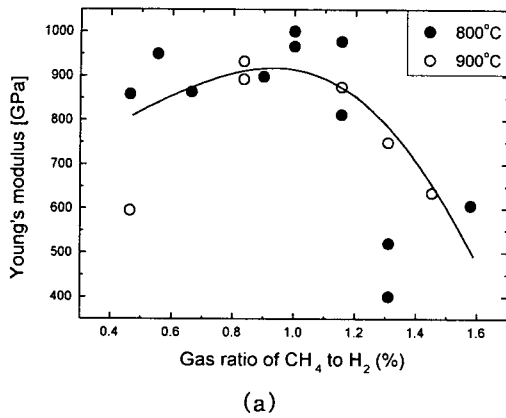


Figure 2. Influence of (a) methane concentration and of (b) film thickness for 900°C at 1.16% methane on Young's modulus (MPACVD) [10]

시 (111)면이 주 성장면으로 작용하는데, 이때 결함이 (111)면에 적층될 가능성이 훨씬 높기 때문에 결함이 많은 (111)면으로의 파괴가 일어난다는 것이다[2].

다이아몬드와 같은 경질재료에서는 Griffith가 제안했듯이 결함크기가 파괴강도를 결정하는 주요 인자이다. 다이아몬드는 탄성계수가 매우 크기 때문에 이론적으로는 100GPa 이상의 파괴강도를 가질 수 있으나, 내부결함의 존재로 인해 실제로는 10GPa 이하의 값을 갖는다. Howes 등에 의해 이뤄진 압입균열시험(indentation cracking)에 의한 파괴실험 결과 평균적으로 2.8GPa 정도의 파괴강도를 갖고 있는 것으로 보고되고 있는데[29], 이는 대략 1μm수준의 균열이 내부에 존재함을 의미한다. 결국 단결정다이아몬드에서도 결함크기가 다양하기 때문에 고유한 파괴강도를 정의하는 것은 무의미하다[2, 6, 12].

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (4)$$

여기서 γ 는 표면에너지이고 c 는 결함크기이다.

다이아몬드 박막에 대한 파괴강도의 평가는 앞에서 설명한 바와 같은 indentation을 이용한 방법과 박막을 자유막(free standing film)으로 만든 후 3점 또는 4점 굽힘시험 또는 미소인장시험을 하거나, 압력을 가하여 파단시키는 burst 시험 등이 이용되고 있는데, 각 실험방법에 따른 다양한 결과를 표 5에서 정리하였는데[11, 12, 29, 30], 보는 바와 같이 오차의 범위가 매우 큼을 알 수 있다. 단결정 CVD 합성 다이아몬드는 단결정 다이아몬

드에 비해 결함의 농도가 높고 크기도 1 수준 이상 큰 경우가 많기 때문에 표 5와 같은 큰 오차를 보이는 것으로 보인다. 그런데 표 5의 결과는 앞서 설명한 바와 같은 결함크기의 불균일성 외에도 공정 조건 및 두께에 따른 미세구조의 변화에 의해 큰 영향을 받고 있기 때문에 이에 대해 설명하고자 한다.

Table 5. Fracture strength measurement for diamond

Film Type	Process method	Value (GPa)	Measurement technique	Ref.
PCD	HFACVD	0.34~1.38 0.71~0.99	burst test	12
PCD	MPACVD	1~5	burst test	11
PCD	MPACVD	0.2~0.8	4 point bending	29
SCD	(Natural)	2.8	indentation cracking	30

Windischmann 등[11]의 결과에 의하면 메탄 농도가 증가함에 따라 파괴강도가 급속히 감소하는 경향을 보인다. 또한 파괴개시점이 계면 또는 성장면으로 달라짐에 따라서 강도의 변화가 큼을 알 수 있다. 그림 3(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 최대 인장응력이 계면쪽으로 가해지도록 시편을 설계한 경우가 반대의 경우에 비해 월등히 파괴강도가 큼을 알 수 있고, 박막의 두께가 증가함에 따라 파괴강도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 사실들은 2절에서 설명한 박막의 미세구조변화와 밀접한 관

련을 갖고 있다. 즉, 그림 3(b)와 같이 메탄농도의 증가는 강도가 약한 비다이아몬드 상의 분율을 증가시키므로 상대적으로 파괴강도를 감소시킨다.

그림 3(a)와 같은 두께 증가에 따른 파괴강도의 감소는 식 (5)와 같은 결정립크기의 변화로 설명될 수 있다[12].

$$\sigma_f = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad k = 3\pi\gamma E / (1-\nu^2) \quad (5)$$

즉, 두께가 커지면 성장면의 결정립크기가 증가한다. 따라서 결정립크기의 증가에 따라 파괴강도가 감소하는 식 (5)에 의해 그림 3(a)의 결과를 설명할 수 있으며, 이러한 사실은 우수한 막질을 갖는 다이아몬드 박막의 파괴가 결정립계 파괴(intergranular fracture)가 아니라 결정립내 파괴(transgranular fracture)경향을 보인다는 사실로부터도 뒷받침되어진다[27, 30, 31]. 즉, 다결정 다이아몬드 박막에서는 결정립계의 강도가 상당히 크기 때문에 결정립이 미세할수록 강도가 크다는 것이다. 이런 측면에서 보면 계면부근의 파괴강도가 성장면보다 훨씬 클 뿐만 아니라 박막두께에 따른 변화가 매우 적은 실험결과를 이해할 수 있다. 계면부근에는 결정립 크기가 아주 작은 nanocrystal의 경향을 띠기 때문에 파괴강도가 매우 큰 반면, 그 크기가 초기 핵생성에 의해 결정되어서 박막두께에 민감하지 않기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 식 (5)에 따른 만큼의 파괴강도의 큰 증가는 보이지 않는데, 이것은 다이아몬드 성장 초기의 불안정한 합성조건으로 인해 비교적 강

도가 약한 비다이아몬드상의 농도가 증가하고 결함의 농도도 증가하여 결정립크기의 감소에 의한 강도증가효과를 상쇄하기 때문으로 생각된다.

다이아몬드 박막의 파괴강도에 영향을 미치는 주요 요인으로는 제일 먼저 결합크기를 들 수 있고, 그의 결정립크기, 수소 불순물, 비다이아몬드상 및 파괴모드 등이 있다. 아직 영향인자의 효과를 정량적으로 이해할 수 있는 연구까지는 진행되지 않았으나, 공정조건에 따른 우수한 박막의 형성을 위해서는 각각에 대한 분석이 이루어져야 할 것이다.

3.4. 잔류응력(Residual Stress)

박막에는 증착되는 동안과 증착온도에서 상온까지의 냉각이 일어나는 동안 내부에 응력이 발생하여 증착완료 후에도 박막에 잔류하게 되는데, 이를 가리켜 박막의 잔류응력이라 한다. 잔류응력은 발생기구에 따라서 크게 고유응력(intrinsic stress)과 열응력(thermal stress)의 두가지로 나눌 수 있다.

고유응력은 근원적 의미를 살펴보면 박막이 다이아몬드의 고유한 구조를 이루지 못함으로 해서 발생하는 응력이다. 즉, 박막 내에 공공(vacancy), 공동(void), 전위(dislocation) 및 결정립계(grain boundary)와 수소, 질소 등의 불순물 혼입과 비다이아몬드상의 존재가 다이아몬드 고유의 격자구조를 변형시키기 때문에 발생하는 응력이다. 이 중에서 공공, 공동, 전위 및 결정립계는 박막의 수축을 일으키므로 인장응력을 유발하는 원인으로

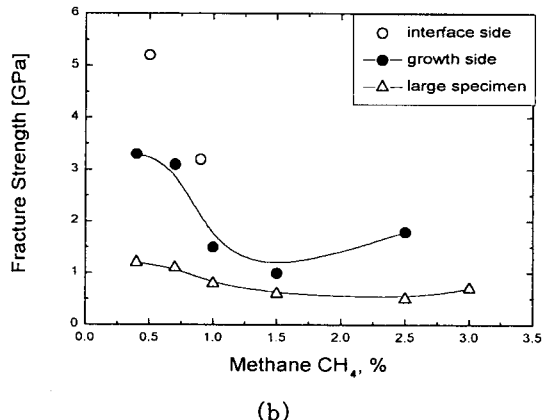
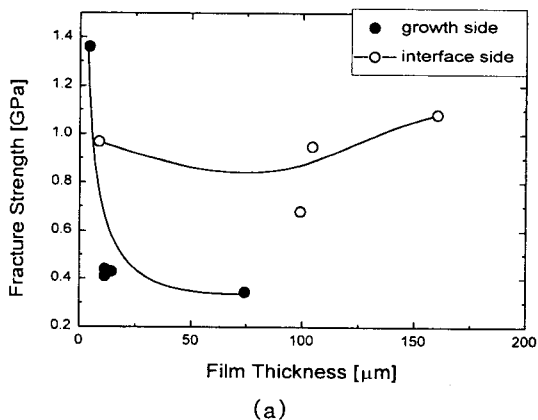


Figure 3. Fracture strength (a) with film thickness, i.e., crystallite size [12] and (b) with methane concentration[11]. Inward-deflected (interface side) and small-sized specimen show larger fracture strength. (Burst Test)

알려져 있고, 침입형불순물(interstitial impurity)과 비체적(specific volume)이 다이아몬드에 비해 50%정도 더 큰 비다이아몬드상은 격자구조에서 압축응력을 유발하는 원인으로 지적되고 있다 [6, 13]. 그런데, 일반적으로 다이아몬드에서의 고유응력(σ_{int})은 일부 예외적인 경우는 있으나 기본적으로 인장응력의 특성을 띠는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 인장응력의 발생기구로서 대표적으로 제시되는 것이 아래 식 (6)의 결정립계완화 (grain boundary relaxation) 모델이다 [11, 32, 33].

$$\sigma_{int} = \frac{E}{1-\nu} \frac{\delta}{d} \quad (6)$$

d 는 결정립 크기이며 δ 는 격자의 구속된 변형량으로서 일반적으로 0.077nm의 크기를 갖는다. 정상적인 합성조건에서는 다결정 다이아몬드에서의 결정립계의 존재가 필수적이고 결정립계의 원자들 상호간에 작용하는 인력 때문에 이상과 같은 인장응력을 보인다는 결론을 유추해 낼 수 있다. 따라서 결정립의 크기가 작을수록 인장응력이 증가하는 현상을 쉽게 발견할 수 있다. 하지만, 이와는 반대되는 경향도 자주 발견된다. 비정상적인 합성조건에서는 결정립크기가 작을수록 비다이아몬드상의 양이 많아지는 것을 의미하기 때문에 오히려 압축응력이 커지는 경향을 보인다 [11]. 고유응력의 발생 원리나 정량적인 값의 평가는 많은 연구에도 불구하고, 영향을 미치는 수많은 변수들 각각에 대한 정

량적인 접근이 매우 어렵기 때문에 아직 완전한 이해에 도달하지는 못하고 있다.

이에 반해서 열응력의 발생원인은 비교적 간단하다. 열응력은 기판과 박막 사이의 열팽창계수의 차이에 의해서 발생한다 [8]. 즉, 증착온도에서는 온도가 안정적이라는 전제하에서 무응력 상태라고 할 수 있는데, 냉각시에 일어나는 각 재료의 열수축의 정도가 다르기 때문에 박막과 기판에 응력이 발생하며 그 크기는 식 (7)에 의해 계산될 수 있다.

$$\sigma_{thermal} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \left[\int_{293K}^{T_d} \alpha_{film} dT - \int_{293K}^{T_d} \alpha_{sub} dT \right] \quad (7)$$

α 는 열팽창계수로서 대부분의 재료는 온도에 대한 의존성을 갖는다. 다이아몬드는 상온에서 $0.8 \times 10^{-6}/K$ 값을 가져서 그림 4에서 볼 수 있듯이 Si이나 다른 금속에 비해 월등히 작은 값을 갖지만 온도가 높아짐에 따라 상당히 높은 값까지 커짐을 알 수 있다. 그림 5에서 알 수 있듯이 다이아몬드는 일부 재료를 제외하고는 기판보다 열팽창계수가 작기 때문에 대부분의 경우 증착 후에 높은 압축 열응력이 발생한다. 특히 기판을 금속으로 하는 경우에는 수 GPa의 매우 큰 압축응력이 발생하기 때문에 수백 MPa에 불과한 것으로 보고되고 있는 고유응력의 효과는 미미해진다. 반면, 기판을 Si으로 하는 경우에는 그림 4에서도 알 수 있지만 열팽창계수가 비슷해서 발생하는 열응력이 수백 GPa 이하

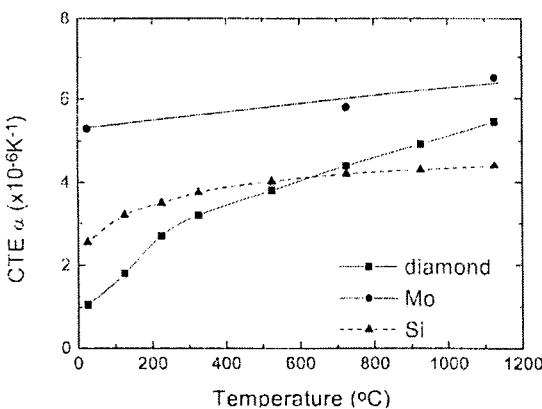


Figure 4. Change of coefficient of thermal expansion of diamond, Si and Mo with temperature [8].

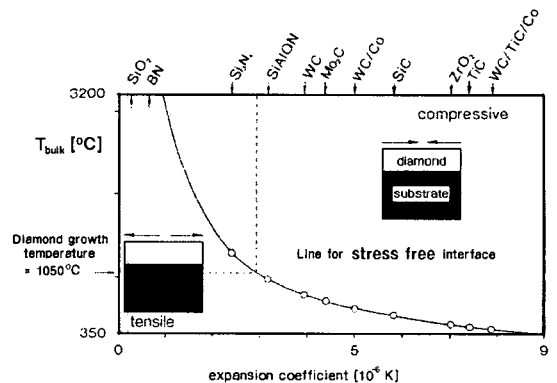


Figure 5. Influence of temperature and expansion coefficients on interfacial stress at a constant substrate surface temperature of 1050°C [34, 35].

로 비교적 작기 때문에 고유응력에 대하여 연구하고자 할 때 자주 이용된다.

이와 같은 잔류응력은 다이아몬드의 응용에 있어서 가장 큰 장애물이 되고 있다. 수 GPa에 이르는 압축응력은 박막과 기판의 접착력을 감소시킬 뿐만 아니라, 박막과 심지어 기판의 파손을 유발하기 때문에 다이아몬드 제품의 상용화를 위해서는 효과적인 제어방법의 개발이 반드시 필요하다. 따라서 공정조건을 변화시키면서 잔류응력을 변화시키려는 많은 연구가 있어왔다. 수많은 공정변수들 중에서 주요한 변수로서 증착온도, 수소에 대한 메탄의 농도에 따른 잔류응력의 변화에 대한 평가결과를 그림 6에서 도식적으로 나타내고 있다. 이때 열응력은 증착온도로부터 대략적인 계산이 가능하므로 여기서 설명하고자 하는 것은 고유응력에 미치는 영향이다.

그림 6(a)에서 증착온도를 감소시키에 따라 인장응력이 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 증착온도의 감소에 따라 비다이아몬드상의 형성이 유리한 조건이 되기 때문에 비다이아몬드상의 생성으로 인해 큰 압축응력이 생성되는 것이 일반적인 경향이다 [8, 37]. 다만 온도가 더 낮아지면 다시 인장응력이 증가하는 경향을 보이는 결과가 보고되고 있기도 한데, 이것은 온도가 너무 낮아지면 비다이아몬드상 생성효과는 포화되고 오히려 원자의 이동도 (mobility)가 감소하여 박막의 구조가 상당히 느슨해짐에 따라서 인장응력이 커지는 효과로 작용하는 것이라는 의견이 보고되고 있다 [36]. 그림 6(b)에서는 메탄농도가 증가함에 따라 인장응력이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 메탄농도가

증가함에 따라 비다이아몬드상의 형성이 촉진되어 압축응력의 기여가 커지기 때문이다 [8].

다이아몬드의 잔류응력을 제어하기 위해서는 공정에 따른 잔류응력의 절대값을 얻는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 다양한 방법이 사용되고 있으나 그중에서도 기판곡률측정법과 X선 회절법 및 Raman 분광법이 널리 사용되고 있다. 기판곡률측정법은 평판의 기판에 다이아몬드박막을 증착시키면 잔류응력에 의해서 기판이 휘게 되는데 기판의 곡률을 측정함으로써 Stoney 식으로 계산이 가능하다 [38]. 곡률측정법은 박막의 탄성계수에 대한 정보가 없어도 박막과 기판의 두께 및 기판의 탄성계수에 대한 정보만 있으면 잔류응력의 평가가 가능하다는 장점이 있지만, 국소적인 작은 영역의 잔류응력 분포를 평가할 수 없고 다만 평균적인 값을 얻을 수 있으며 다이아몬드와 같이 두꺼운 막으로 사용되거나 탄성계수가 큰 경우에는 기판의 휘어짐으로 인해 발생하는 박막내부의 응력완화를 무시할 수 없기 때문에 다른 해석법이 필요하다.

X선 회절법은 X선 회절피크의 이동크기를 관찰함으로써 잔류응력에 의한 박막의 격자 변형량을 측정하고 이로부터 응력을 평가하는 방법으로서, 박막의 표면에 존재하는 응력의 분포변화를 감지할 수 있다는 점에서 곡률측정법보다 이점이 있으나 박막의 탄성계수 등 기계적 물성에 대한 정확한 정보가 필요하다는 점에서 오차의 여지가 있고, 또한 X-선의 투과영역이 수십 μm 이상이기 때문에 박막의 두께방향으로 존재하는 응력의 민감한 변화를 측정하기에는 곤란하다. 그래서 다이아몬드에서는 동시에 재료의 구조분석도 가능한 Raman 분광법을

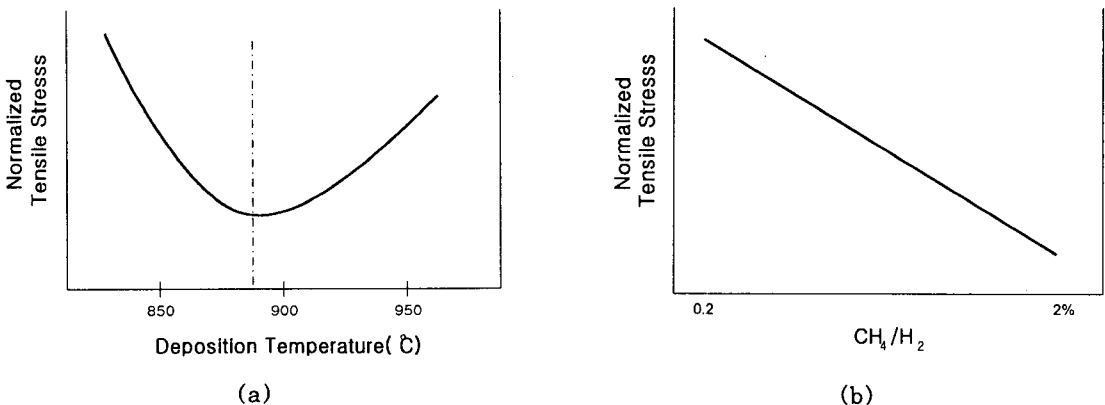


Figure 6. Effect of (a) deposition temperature [8, 36, 37] and of (b) methane concentration on intrinsic residual stress [8].

이용하여 잔류응력을 평가하는 방법이 널리 사용되고 있다. Raman 분광법에서는 외부에서 laser를 조사하면 시편내부의 포논 산란을 거친 후 방출되는 laser는 재료의 고유진동수만큼의 주파수 이동을 겪게 되기 때문에 이 정보로부터 재료의 구조나 특성을 분석할 수 있다. 다이아몬드에서는 1332.5cm^{-1} 의 피크이동이 일어나는데, 박막내부에 잔류응력이 존재하면 결정격자의 크기가 달라지면서 고유진동수가 변하기 때문에 Raman 피크의 이동정도도 달라진다. 따라서 Raman 분광법에 의한 피크이동이 1332.5cm^{-1} 에서 얼마나($\Delta\nu$) 벗어나 있는가에 따라 응력의 크기가 결정된다. 그러나 이 방법은 잔류응력의 크기에 따른 피크이동의 양이 결정되어 있어야 하는 단점이 있다. 다이아몬드에서는 다음의 식과 같은 자세한 정보가 있기 때문에 유용하게 활용되고 있다[13, 39].

$$\begin{aligned} \text{singlet} \quad \Delta\nu &= -0.93\sigma[\text{GPa}] \\ \text{doublet} \quad \Delta\nu &= -2.60\sigma[\text{GPa}] \end{aligned} \quad (8)$$

잔류응력은 정수압응력(hydrostatic stress)과 전단응력(shear stress)로 나뉘어 지는데 정수압응력에 의해서는 위 식에서 주어진 바와 같은 회절 피크의 선형적이동이 일어나는 반면, 전단응력은 격자를 비틀리게 하므로 회절피크를 퍼지게 하고 크기가 커지면 singlet과 doublet의 두 종류로 분리되도록 한다[13]. 따라서 Raman 피크에 대한 정보를 해석함으로써 잔류응력의 각 성분을 알 수 있을 뿐만 아니라, 다이아몬드 박막의 막질에 대한 정보도 함께 얻을 수 있다. 또 최근에는 $1\mu\text{m}$ 정도의 분해능을 갖는 micro Raman 법을 이용함으로써 박막의 두께 방향으로의 응력변화 등 다양한 응력 분석이 가능하다. 그러나, 이 방법에서도 피크이동이 단순히 응력에 의한 기여만 있는 것이 아니라 온도(10°C 증가할 때마다 -0.2cm^{-1} 씩 피크이동이 일어남) 오차와 도메인 크기에 의한 기여(아직 정확히 알려지지 않음)가 함께 포함되기 때문에 이러한 요소에 의한 기여를 추출하기 위한 정량적인 분석이 선행되어야 한다.

이상의 잔류응력 측정법들은 나름대로의 장단점을 갖고 있기 때문에 동시에 사용되고 있지만, 각 방법들에 의한 결과치가 서로 일치하지 않는 문제점이 있기 때문에 현재 연구의 중심은 박막의 잔류응력의 정량성을 확보하는데 두고 있는 실정이다.

3.5. 계면접착력(Interfacial Adhesion)

계면접착력은 다이아몬드를 자유막으로 사용하는 경우를 제외한 모든 다이아몬드 제품에서 가장 중요한 물성 중의 하나이다. 다이아몬드에서는 3, 4절에서 설명한 바와 같이 매우 큰 열잔류응력이 발생하기 때문에 계면접착력이 좋지 않은 편이다. 따라서 상용화했을 때 큰 응력이 가해지거나 반복적인 열하중을 견디어야 하는 경우에는 계면접착력이 매우 중요한 설계기준이 된다. 특히 매우 큰 외부하중이 가해지는 절삭공구 코팅재의 경우에는 계면접착력의 확보가 연구의 가장 중요한 부분을 차지한다. 대표적인 초경공구재료인 WC-Co의 경우에는 탄소가 Co와 반응하여 결합상을 이루게 되어 다이아몬드의 합성과 성장을 방해하고 흑연과 같은 비다이아몬드상의 형성을 촉진하므로 접착력이 매우 나빠서 절삭공구재 개발에서는 Co와 탄소의 반응을 최대한 억제하는 것이 핵심적인 연구의 초점이 되고 있다. 따라서 최근에는 확산장벽층(diffusion barrier layer)을 미리 증착하거나 에칭등을 통하여 표면에서 Co를 제거하는 방법을 사용하여 접착력을 향상시키는 연구가 보고되고 있다 [3, 4].

계면접착력에 영향을 주는 요인으로는 다이아몬드 박막의 높은 압축잔류응력과 계면에서의 화학반응에 의한 carbide 계열의 중간생성물의 특성 및 두께를 들 수 있고 무엇보다도 탄소원자와 기판의 기본적인 화학적 결합력이 접착력을 크게 좌우하게 된다. 따라서 접착력을 향상시키기 위해서는, 앞서 예를 든 WC-Co와 같이 반응생성물을 제거하기 위한 다양한 방법들, 확산장벽층의 증착, 가스 유입량의 선택 및 기판의 적절한 선택과 같은 방법들이 사용되어야 하며, 큰 압축잔류응력을 해소하기 위해서 가급적 저온에서 증착이 가능한 합성공정이 개발되어야 한다. 또한 기판표면에서 다이아몬드의 핵생성 밀도를 높이기 위해서 미세하게 기판 표면을 긁어주는 공정은 다이아몬드 증착의 필수단계로 자리잡고 있다. 표면에 불규칙한 미세한 조도를 만들어 주면 핵생성이 쉽고 따라서 보다 미세한 결정의 성장이 가능하며, 이는 곧 다이아몬드와 박막의 접촉면적의 확대를 가져와 기계적인 잠합(locking)에 의한 접착력 향상도 기대할 수 있게 한다 [1].

이와같이 계면접착력 증진을 위한 연구에서 자료의 호환과 합성기술의 개선을 위한 feedback 자료로서 계면접착력의 정량적인 평가는 필수적이다. 여기에는 pull test, scratch test, shear test

의 고전적인 방법[40~42]뿐만 아니라 blister test[43, 44], indentation cracking test [45] 그리고 계면파괴인성의 평가를 위한 다양한 시험법[46~48]이 이용되고 있다. 이 중 하중을 점진적으로 증가시키면서 박막 표면을 압입자로 긁어서 계면파괴시의 임계하중을 평가하는 방법인 scratch test는 시험이 간단하고 자료의 수집이 쉽기 때문에 널리 사용되고는 있지만, 다이아몬드 압입자가 시험 도중 부서지기 쉬울 뿐만 아니라 평가된 임계하중에 영향을 주는 요소가 계면파괴 이외에도 다양해서 자료의 신뢰성이 낮기 때문에 정량적인 시험법으로서 한계가 있다. 따라서 보다 정량적인 값의 평가를 위해 계면파괴역학을 활용하여 계면의 균열전파 저항성으로서의 파괴인성을 접착력으로 평가하려는 이론적인 연구와 함께 효과적으로 계면균열을 유도하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

4. 요약

본 논문에서는 CVD 다이아몬드 박막의 기계적 성질을 단결정다이아몬드의 성질과 비교하여 현대계의 합성기술에 의해 얻어진 박막의 기계적 성질을 이해하고, 미세구조가 미치는 영향과 평가방법에 대해 고찰하였다. 그러나 박막의 기계적 성질 변화에 미치는 미세구조의 효과는 아직도 연구가 계속되고 있는 미완성의 분야이며, 다이아몬드 합성기술의 혁신을 위해서 각각에 대한 정량적인 해석이 요구되고 있다. 이를 위해서는 박막의 기계적 성질을 정량적으로 평가할 수 있는 시험법의 개발이 필수적이다. 본문에서 검토되었듯이 박막의 기계적성질이 천연다이아몬드의 성질과 비슷한 값을 갖도록 합성기술이 발전하고는 있지만, 문제는 평가방법의 미비로 합성된 박막에 대한 정확한 특성 분석이 이루어지지 않고 있기 때문에 합성기술의 빠른 발전이 억제되는 측면이 없지 않다. 구미선진국에서 박막의 기계적 성질 평가법의 표준화를 위해 다양한 시도를 하는 이유가 여기에 있으며, 우리가 관심을 기울여야 하는 이유이기도 하다.

참고 문헌

1. M. N. Yoder, "Diamond Properties and Application" in Diamond Films and Coatings, edited by R. F. Davis (1992) pp. 1-28.

2. The Properties of Diamond, edited by J. E. Field (Associated Press, London, 1979).
3. J. E. Butler and H. Windischmann, MRS Bulletin, 23(9) (1998) 22.
4. 백영준, 요업재료의 과학과 기술, 7(3) (1992) 302.
5. J. T. Glass, B. A. Fox, D. L. Dreifus and B. R. Stoner, MRS Bulletin, 23(9) (1998) 49.
6. H. Windischmann and K. J. Gray, diamond 1998 conference reprint, pp. 1-9.
7. D. M. Gruen, MRS Bulletin, 23(9) (1998) 32.
8. H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong and R. W. Collins, J. Appl. Phys., 69(4) (1991) 2231.
9. C. P. Beetz, C. V. Cooper and T. A. Perry, J. Mater. Res., 5(11) (1990) 2555.
10. C.-C. Chiu, Y. Liou and Y.-D. Juang, Thin Solid Films, 260 (1995) 118.
11. H. Windischmann, G. F. Epps and G. P. Ceasar, in New Diamond Science and Technology, edited by R. Messier et al. (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. NDST-2 Pittsburgh, PA, 1991) pp. 767-772.
12. G. F. Cardinale and C. J. Robinson, J. Mater. Res., 7(6) (1992) 1432.
13. Y. von Kaenel, J. Stiegler, J. Michler and E. Blank, J. Appl. Phys., 81(4) (1997) 1726.
14. M. F. Doerner and W. D. Nix, J. Mater. Res., 1 (1986) 601.
15. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7(1992) 1564.
16. E. D. Nicholson, J. E. Field, P. G. Patridge and MNR Ashfold, in Mechanical Behavior of Diamond and Other Forms of Carbon, edited by M. D. Drory et al. (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. San Francisco, California, 1995) pp. 101-113.
17. S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, Proc. R. Soc. Lond., A187 (1946) 381.
18. E. Prince and W. A. Wooster, Acta Crysta., 6 (1953) 450
19. H. J. McSkimin and W. L. Bond, Phys. Rev., 105 (1957) 116
20. H. F. Markham, National Physical Laboratory, presented by M. J. P.

- Musgravel, Diamond Conference, Reading (unpublished) (1965).
21. H. J. McSkimin and P. Andreatch, *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 2944.
 22. M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.*, B11 (1975) 3139.
 23. B. S. Berry, W. C. Pritchett, J. J. Cuomo, C. R. Guarnieri and S. J. Whitehair, *Appl. Phys. Lett.*, 57(3) (1990) 302.
 24. A. Lammer, *Mater. Sci. and Technol.*, 4 (1988) 949.
 25. G. F. Cardinale and R. W. Tustison, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9(4) (1991) 2204.
 26. H. J. McSkimin, P. Andreatch and P. Glynn, *J. Appl. Phys.*, 43(3) (1972) 985.
 27. J. E. Field, E. Nicholson, C. R. Seward and Z. Feng, in *Applications of diamond films and related materials*, edited by Y. Tzeng et al., (proc. 1st international conference on the applications of diamond films and related materials, Alabama, August 17-22, 1991) pp. 91-105.
 28. V. Ziebart, O. Paul, U. M. nch and H. Baltes, in *Thin Films-Stresses and Mechanical Properties VII*, edited by R.C. Cammarata et al. (*Mater. Res. Soc. Proc.*, Boston, Ma 1997) pp. 27-32.
 29. V. R. Howes, *Proc. Phys. Soc. London*, 80 (1962) 78.
 30. T. E. Steyer, K. T. Faber and M. D. Drory, *Appl. Phys. Lett.*, 66(23) (1995) 3105.
 31. H. A. Hoff, A. A. Morish, K. A. Snail, J. E. Butler and B.B. Roth, in *New Diamond Science and Technology*, edited by R. Messier et al. (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc. NDST-2 Pittsburgh, PA, 1991*) pp. 773-778.
 32. L. Bergman and R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 6709.
 33. F. A. Doljak and R. W. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 12 (1972) 71.
 34. R. Bichler, Doctoral Thesis, TU-Vienna (1988).
 35. A. Lindlbauer, Diploma Thesis, TU-Vienna (1989).
 36. S. K. Choi, D. Y. Jung and H. M. Choi, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14(1) (1996) 165.
 37. W. Wanlu and L. Kejun, *Thin Solid Films*, 165(1988) 173.
 38. G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*82 (1909) 172.
 39. H. Windischmann and K. J. Gray, *Diamond Relat. Mat.*, 4 (1995) 837.
 40. A. Kinbara and I. Kondo, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, edited by K. L. Mittal (1995) pp. 71-86.
 41. J. Sizemore, R. J. Hohlfelder, J. J. Vlassak and W. D. Nix, in *Mechanical Behavior of Diamond and Other Forms of Carbon*, edited by M. D. Drory et al. (*Mater. Res. Soc. Proc.*, 383, San Francisco, 1995) pp. 197-208.
 42. H.-S. Park and D. Kwon, *Thin Solid Films*, 37 (1997) 156.
 43. M. D. Thouless and H. M. Jensen, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, edited by K. L. Mittal (1995) pp. 95-102.
 44. M. D. Drory and J. W. Hutchinson, in *Mechanical Behavior of Diamond and Other Forms of Carbon*, edited by M. D. Drory et al. (*Mater. Res. Soc. Proc.*, 383, San Francisco, 1995) pp. 173-182.
 45. J. J. Vlassak, M. D. Drory and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 12(7) (1997) 1900.
 46. D. M ller, Y. R. Cho and E. Fromm, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 849.
 47. Z. Zhang and J. K. Shang, *Metall. Mater. Trans.*, 27A (1996) 205.
 48. P. G. Charalambides, J. Lund and A. G. Evans and R. M. McMeeking, *J. Appl. Mech.*, 56 (1989) 77.